

微乳液聚合法制备透明丙烯酸酯多孔共聚物

李 晓* 高 静 张卫英 刘振枫

(福州大学化学化工学院 福州 350002)

摘 要 在选择丙烯酸酯反相及双连续相微乳液聚合引发体系的基础上,对透明聚合产物的微观结构进行了分析比较。结果表明,反相微乳液体系选用 AIBN 为引发剂,聚合过程稳定,产物透明且呈闭孔结构;双连续微乳液体系采用高锰酸钾-草酸氧化还原引发剂,可以使聚合过程快速而稳定,得到透明的开孔型聚合物凝胶,并对高锰酸钾-草酸的引发机理作了进一步讨论。研究证实,在保持聚合过程相对稳定的前提下,微乳液聚合物凝胶与初始微乳液在结构上具有相似性。

关键词 多孔聚丙烯酸酯,微乳液聚合,引发

中图分类号: O632.52 TQ316.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)07-0655-05

近来,由于借助反相及双连续微乳液能够合成结构可控的多孔聚合物材料,微乳液聚合引起了人们的重视。微乳液(尤其是双连续微乳液)聚合过程中,由于反应放热速度快及体系组成的连续变化,很容易发生相分离而使聚合体系失稳,有效控制相分离已成为反相及双连续微乳液聚合研究的焦点之一。Palani Raj 等^[1~3]以十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂、甲基丙烯酸为助乳化剂研究了甲基丙烯酸甲酯的微乳液聚合,反相微乳液聚合得到透明的闭孔结构材料,双连续微乳液的聚合产物为开孔结构,但聚合过程中发生严重的相分离现象,产物不透明。Qutubuddin 等^[4]对苯乙烯/SDS/正戊醇体系的双连续微乳液聚合研究,得到的也是不透明的聚合产物。目前,对反相及双连续微乳液聚合的研究,多集中在采用可聚合的乳化剂来减少聚合过程中的相分离,以期得到形态可控的透明聚合物多孔材料^[5~7]。本研究以不可聚合的 SDS 为主乳化剂,丙烯酸为助乳化剂,研究了引发甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯进行稳定微乳液共聚合的引发体系,合成了透明的多孔聚合物材料,有效地控制了微乳液聚合过程中的相分离现象。

1 实验部分

1.1 试 剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)(使用前经碱洗除阻聚剂)、丙烯酸(AA)、高锰酸钾(KMnO₄)、过氧化二苯甲酰(BPO,氯仿-甲醇重结晶)、过硫酸钾(KPS,蒸馏水重结晶)、过硫酸铵(APS,蒸馏水重结晶)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、偶氮二异丁腈(AIBN,乙醇重结晶),以上均为 CP 级市售试剂。十二烷基硫酸钠(SDS)、草酸(H₂C₂O₄)、*N,N*-二甲基苯胺(DMA),均为 AR 级市售试剂。二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA),CP 级,纯度>97%(瑞士 Fluka 公司)。

1.2 聚合过程

按照相图配制反相及双连续微乳液^[8],以不同引发体系引发微乳液聚合,聚合在 ϕ 10 mm×100 mm 的玻璃封管中进行,考察聚合过程的稳定性。

对于反相微乳液聚合,反应前体系充 N₂ 气排 O₂ 气 40 min,然后在 55 °C 恒温水浴中反应 5 h。对于氧化-还原体系引发的双连续微乳液聚合,聚合体系充 N₂ 气排 O₂ 气后,用微量注射器快速依次加入一定浓度的还原剂溶液和氧化剂溶液,迅速摇匀,并置于 45 °C 恒温水浴中反应。

1.3 聚合物结构测试

将微乳液聚合产物经甲醇浸泡 3 h 和蒸馏水浸泡 3 h 后,在 60 °C 下真空干燥 24 h,取样液氮冷冻破

2002-12-04 收稿,2003-03-17 修回

福建省自然科学基金(D0010004);可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室开放基金(2002-03W)

通讯联系人:李晓,男,1970 年生,副教授,博士;E-mail: lxzyw@fzu.edu.cn;研究方向:微乳液聚合与功能高分子材料

碎, 在 XL30 ESEM-TMP 型环境扫描电镜 (荷兰 Philips-FEI EDAX 公司) 下观测断面形态。ESEM 加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 反相微乳液聚合引发体系

表 1 为不同引发体系对反相微乳液聚合稳定性的影响 (此处稳定聚合指聚合前后体系保持均一透明), 其中油溶性引发剂 AIBN、BPO 及 BPO-DMA 引发聚合可以得到透明的聚合物凝胶, 而水溶性的引发体系则反应速度较慢, 且有不同程度的相分离。这是因为水溶性引发剂在水相中分解产生的阴离子自由基, 需从水滴中穿过微乳液厚厚的乳化剂双电层, 才能进入油相引发丙烯酸酯聚合, 导致引发效率很低; 而油溶性引发剂直接在油相中分解形成自由基并引发聚合, 引发效率高, 使反应过程迅速并有效抑制相分离, 形成透明凝胶。

表 1 引发体系对反相微乳液聚合的影响

Table 1 Effect of initiator on inverse microemulsion polymerization

$\omega(\text{aqueous phase})/\%$	Initiator	$\omega(\text{initiator})/\%$	$t/^{\circ}\text{C}$	State of initial microemulsion	State of system after polymerization for 5 h
20	KPS	0.2	55	Translucent	Upper liquid and lower gel
20	KPS	0.3	55	Translucent	Phase separation
20	KPS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.3	40	Translucent	White precipitate at bottom
20	KPS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.4	45	Translucent	Phase separation
20	AIBN	0.2	55	Transparent	Bluish transparent gel
20	BPO	0.3	65	Transparent	Bluish transparent gel
20	BPO-DMA	0.5	45	Bluish transparent	Yellowish transparent gel

$m(\text{MMA-BA}):m(\text{AA})=4:3$; $\omega(\text{SDS})=20\%$; The amount of initiator was based on the total mass of microemulsion.

对于油溶性引发体系, BPO-DMA 引发聚合过于激烈, 有时得到白色凝胶, 有时得到黄色凝胶, 聚合过程不易控制, 因此本体系反相微乳液聚合以采用 AIBN 和 BPO 引发剂为宜, 而且 AIBN 可以在较低的温度下引发聚合。

2.2 双连续微乳液聚合引发体系

表 2 列出了双连续微乳液聚合采用不同引发体系的情况。从表 2 可看出, 以 APS-NaHSO_3 、 $\text{KPS-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、BPO-DMA 作为引发剂的双连续微乳液聚合, 反应结果均不理想。以 BPO-DMA 引发的双连续微乳液聚合反应速度很快, 透明的微乳液在反应 10 min 内即变浑浊, 接着出现宏观相分离, 变为两相液

表 2 引发体系对双连续微乳液聚合的影响

Table 2 Effect of initiator on bicontinuous microemulsion polymerization

$\omega(\text{aqueous phase})/\%$	$m(\text{MMA-BA})/m(\text{AA})$	Initiator	$t/^{\circ}\text{C}$	State of initial microemulsion	State of system after polymerization for 0.5 h
30	1.33	APS-NaHSO_3	30	Translucent liquid	Translucent liquid
40	0.75	APS-NaHSO_3	40	Transparent liquid	Translucent liquid
50	1	APS-NaHSO_3	50	Transparent liquid	Transparent liquid
30	1	BPO-DMA	30	Transparent liquid	Phase separation
40	1.33	BPO-DMA	40	Transparent liquid	Phase separation
50	0.75	BPO-DMA	50	Transparent liquid	Phase separation
30	0.75	$\text{KPS-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	30	Transparent liquid	Transparent liquid
40	1	$\text{KPS-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	40	Transparent liquid	Transparent liquid
50	1.33	$\text{KPS-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	50	Transparent liquid	Transparent liquid
40	1	$\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	45	Transparent liquid	Transparent viscous liquid
50	1	$\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	45	Transparent liquid	Transparent viscous liquid
75	0.75	$\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	45	Transparent liquid	Transparent viscous liquid

The amount of initiator was 0.3% of the total mass of microemulsion, $n(\text{oxidant})/n(\text{reductant})=1.33$.

体,并随着反应的进行下相聚合成淡黄色凝胶,上相保持紫色的液体。当采用水溶性引发体系时,添加 APS-NaHSO₃、KPS-Na₂S₂O₃的微乳液,在 5 h 内几乎不发生反应,而采用 KMnO₄-H₂C₂O₄的微乳液则很快发生聚合,反应体系在 5 min 内迅速变成透明粘稠液体,并且有 EGDMA 存在时可形成透明凝胶。

同为水溶性引发体系,引发双连续微乳液聚合的效果截然不同,我们认为这不仅是因为 KMnO₄-H₂C₂O₄分解活化能(仅 39 kJ/mol^[9])比 APS-NaHSO₃、KPS-Na₂S₂O₃引发体系低,更重要的是后者在水相分解产生的自由基带负电,在高水相、高乳化剂含量的双连续微乳液中,由于电荷的排斥作用,阴离子自由基很难穿过厚厚的乳化剂双电层,而 KMnO₄-H₂C₂O₄体系产生的自由基多呈中性。因此,KMnO₄-H₂C₂O₄可以在较低的温度下有效引发聚合。

2.3 KMnO₄-H₂C₂O₄引发机理

KMnO₄-H₂C₂O₄是双连续微乳液聚合的高效引发体系,我们设计了部分实验(表 3),对其引发过程作进一步探讨。由表 3 可知,所有体系中加入 KMnO₄后都会生成 MnO₂褐色沉淀,并且都能发生聚合,最终形成无色透明凝胶,H₂C₂O₄的加入则能极大地加速无色透明凝胶的形成过程。单独用 MnO₂不能有效引发聚合,但加入 H₂C₂O₄即能迅速反应生成凝胶。这些事实说明,KMnO₄可直接氧化单体形成单体自由基,H₂C₂O₄通过还原 KMnO₄和 MnO₂可显著提高增长自由基的形成速度。此外,KMnO₄引发 AA 水溶液的聚合速度明显快于引发纯 AA 聚合,这是因为水溶液中 AA 的电离使 Mn(VII)更容易被还原。

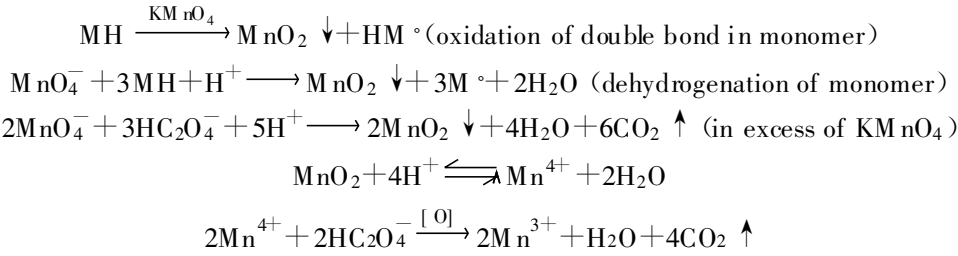
表 3 KMnO₄-H₂C₂O₄引发聚合的实验探索

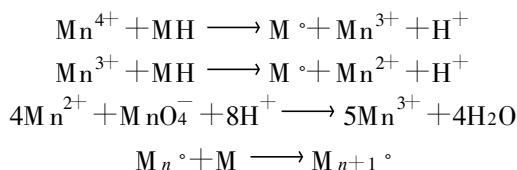
Table 3 Experiments designed to investigate the initiation mechanism of KMnO₄-H₂C₂O₄

Run	Polymerization system	Initiator	t/℃	Phenomenon of the reaction
1	Bicontinuous * Microemulsion	KMnO ₄	45	When KMnO ₄ was added a brown precipitate appeared, which then turned into a brown solution on shaking. After 20 min a transparent brown gel formed and the color faded out in 2 h
2	Bicontinuous Microemulsion *	KMnO ₄	R. T.	Similar to 1st run, but the transparent brown gel formed in 40 min and faded out in 12 h later
3	Bicontinuous Microemulsion **	KMnO ₄	45	Transparent and colorless gel quickly appeared in 5 min with the addition of H ₂ C ₂ O ₄ after KMnO ₄
4	Acrylic acid	KMnO ₄	45	Similar to 1st run, but it took 15 h for the brown gel to fade out
5	50% (mass fraction) aqueous solution of AA	KMnO ₄	45	The polymerization carried out faster than those in microemulsions. The brown gel came into being in 8 min and faded out in 30 min
6	50% (mass fraction) aqueous solution of AA	MnO ₂	R. T.	The reaction was much slower than in the other runs
7	50% (mass fraction) aqueous solution of AA	MnO ₂ - H ₂ C ₂ O ₄	R. T.	Few of the MnO ₂ dissolved, and the solution took on light green. Most of the sediment dissolved into pink liquid after the addition of H ₂ C ₂ O ₄ , and transparent gel was obtained in 15 min
8	MMA-BA	KMnO ₄	45	A brown precipitate appeared when KMnO ₄ was added, no reaction was observed within 24 h

* ω (aqueous phase)=40%, m (AA)/m (MMA-BA)=1.78. ** ω (aqueous phase)=40%, m (AA)/m (MMA-BA)=1.1, n (KMnO₄)/n (H₂C₂O₄)=1.33.

通过对 KMnO₄-H₂C₂O₄引发微乳液聚合及表 3 实验现象的定性分析,并结合有关文献¹⁰⁻¹²,我们提出以下 KMnO₄-H₂C₂O₄在弱酸环境引发丙烯酸酯微乳液聚合的引发机理:





式中, MH 表示单体, M° 表示单体自由基, M_n° 表示增长键自由基。

因为 KMnO_4 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 AA 都为水溶性, 丙烯酸酯(特别是 MMA)在水中也有一定的溶解度, 所以上述引发过程在水相中进行。水相产生的单体自由基或齐聚物自由基穿越乳化剂层扩散入油相后, 在油相中引发单体聚合; 当然, 亦不排除均相成核的可能。当高价锰全被还原成 Mn(II) 时, 聚合体系褪色。

若微乳液体系中首先加入草酸, 再逐渐加入高锰酸钾溶液, 则由于初始草酸过量, 可立刻生成一部分 Mn(II) , Mn(II) 继而被后续加入的高锰酸钾还原为活性 Mn(III) 和 Mn(IV) , 进而与单体作用迅速还原为 Mn(II) , 并产生单体自由基。

2.4 微乳液聚合产物形态结构对比

图 1、图 2 分别为反相与双连续微乳液聚合产物的 ESEM 图。图 1 显示出明显的闭孔结构, 图 2 则呈明显的沟渠与孔洞并存结构。对于反相微乳液聚合, 初始微乳液中的水相均匀分散于连续的油相介质中, AIBN 引发稳定聚合后, 生成的产物脱除水分便形成如图 1 所示的孔洞结构。而双连续微乳液聚合中, 初始微乳液的水相与油相如同 2 张各自连通通过且相互缠绕的网络, 互为连续相, 经 KMnO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 引发稳定聚合, 所得聚合物脱除水分后的微观形态便如图 2 所示。以上说明选择适宜的引发体系, 保持聚合过程的相对稳定, 初始微乳液的形态在聚合后的聚合物凝胶中可以得到较好的保持, 而且聚合产物均一透明。微乳液聚合前后体系结构的相似性, 意味着通过调节初始微乳液的形态将可以有效控制聚合产物的多孔结构。

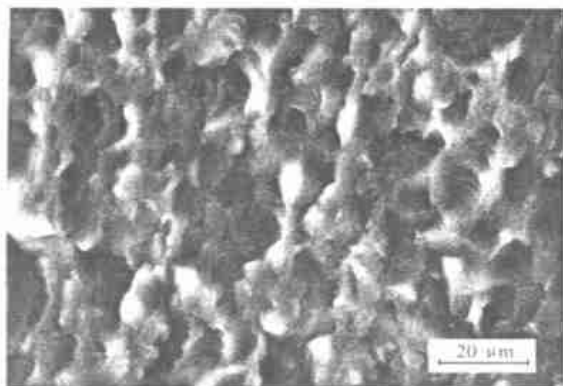


图 1 AIBN 引发反相微乳液聚合产物断面 ESEM 图

Fig. 1 ESEM micrograph of the polymer obtained from polymerization in inverse microemulsion containing 20% (mass fraction) aqueous phase initiated with AIBN the condition of polymerization see Table 1

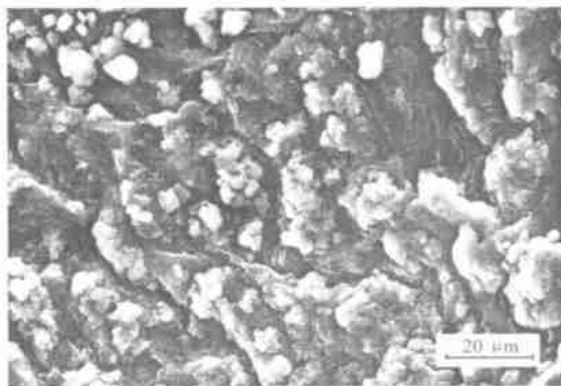


图 2 双连续微乳液聚合产物断面 ESEM 图

Fig. 2 ESEM micrograph of the polymer obtained from polymerization in bicontinuous microemulsion containing 40% (mass fraction) aqueous phase initiated with KMnO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in the presence of 0.5% (mass fraction) EGDMA

参 考 文 献

- 1 Palani Raj W R, Sasthav M, Cheung H M. *Polymer* [J], 1995, 13: 2 637
- 2 Palani Raj W R, Sasthav M, Cheung H M. *J Appl Polym Sci* [J], 1993, 47: 499
- 3 Palani Raj W R, Sasthav M, Cheung H M. *Polymer* [J], 1993, 34: 3 305
- 4 Qutubuddin S, Haque E, Benton W J, *et al.* In: EF-Nokaly M Edr. *Polymer Association Structures: Microemulsions and*

- Liquid Crystals Chapter 5 ACS Symp Ser 384[M] . Washington DC: American Chemical Society, 1989
- 5 Liu J, Gan L M, Chew C H, *et al.* *Langmuir*[J], 1997, **13**: 6 421
- 6 Chew C H, Li T D, Gan L M, *et al.* *Langmuir*[J], 1998, **14**(21): 6 068
- 7 Gan L M, Liu J, Poon L P, *et al.* *Polymer*[J], 1997, **38**(21): 5 339
- 8 GAO Jing(高静), LI Xiao(李晓), SHEN Hai-Xia(沈海霞), *et al.* Proceedings of Chinese polymer congress 2001 (2001 年全国高分子学术会议论文集)[C], Zhengzhou(郑州), 2001: c53
- 9 PAN Zu-Ren(潘祖仁). Polymer Chemistry(高分子化学), 2nd Edn(第 2 版)[M] . Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997: 27
- 10 ZHAO Qing-Xiang(赵清香), WANG Yu-Dong(王玉东), LIU Min-Ying(刘民英), *et al.* *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 1998, **14**(4): 46
- 11 GAO Jian-Ping(高建平), YU Jiu-Gao(于九皋), WANG Wei(王为), *et al.* *Polym Mater Sci Eng*(高 分子材料科学与工程)[J], 2000, **16**(1): 63
- 12 LI Xiao(李晓), ZHAO Qiu(赵秋), YUAN Hui-Gen(袁惠根), *et al.* *Chem React Eng Tech*(化学反应工程与工艺) [J], 1997, **13**(1): 7

Preparation of Transparent Microporous Polyacrylates by Inverse and Bicontinuous Microemulsion Polymerization

LI Xiao^{*}, GAO Jing, ZHANG Wei-Ying, LIU Zhen-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract A series of initiator systems have been selected in order to realize the stable polymerization of acrylates in inverse or bicontinuous microemulsions. The micro-structures of transparent polymer prepared were analyzed. The results showed that transparent polymer gels with close-cell structure could be obtained by inverse microemulsion polymerization initiated with AIBN. Another transparent gels with open-cell structure could be obtained by bicontinuous microemulsion polymerization using potassium permanganate-oxalic acid redox system as initiator. The polymerization was fast and considerably stable using the redox initiator. The ESEM micrographs showed a certain relationship between the original structure of microemulsions and the structure of the polymer gels obtained. The mechanism of initiation reaction was discussed briefly.

Keywords microporous polyacrylate, microemulsion polymerization, initiation